

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0012 685
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 79400995.1

(51) Int. Cl.³: B 01 J 31/14, C 07 C 2/30

(22) Date de dépôt: 10.12.79

(30) Priorité: 11.12.78 FR 7835011

(71) Demandeur: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, 4, Avenue de Bois-Préau, F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

(43) Date de publication de la demande: 25.06.80
Bulletin 80/13

(72) Inventeur: Chauvin, Yves, 64, avenue du Général
Leclerc, F-78230 Le Pecq (FR)
Inventeur: Commereuc, Dominique, 4, Allée des Vignes,
F-92190 Meudon (FR)
Inventeur: Gaillard, Jean, rue du Commandant Charcot,
F-Lyon (FR)
Inventeur: Leger, Gérard, Les Grandes
Treives 82, Avenue Mérieux, F-69290 Saint Genis Les
Ollieres (FR)
Inventeur: Phung, Nhu Hung, 1 rue Marie Laure,
F-92160 Antony (FR)

(84) Etats contractants désignés: BE DE GB IT NL SE

(54) Nouvelle composition catalytique et sa mise en oeuvre pour l'oligomérisation des oléfines.

(57) Composition catalytique obtenue par mise en contact
d'un composé de nickel bivalent avec un halogénure d'hy-
drocarbylaluminium et un acide organique de Brönsted
ayant un pK_a inférieur à 3, utilisable dans l'oligomérisation
d'oléfines.

Composés préférés pour la préparation du catalyseur
 $R(COO)_2Ni$, $AlRCl_2$ et CX_3COOH ($X = F, Cl, Br$).

EP 0 012 685 A1

- 1 -

NOUVELLE COMPOSITION CATALYTIQUE ET SA MISE
EN OEUVRE POUR L'OLIGOMERISATION DES OLEFINES

L'objet de la présente invention est une nouvelle formule catalytique et sa mise en oeuvre pour l'oligomérisation, en particulier la dimérisation et la trimérisation, des monooléfinés. Elle concerne plus précisément certaines combinaisons obtenues par mise en contact, dans un
5 ordre quelconque, d'au moins un composé de nickel bivalent, avec au moins un halogénure d'hydrocarbylaluminium et au moins un acide organique de Bronsted.

Il est déjà connu de préparer des catalyseurs de dimérisation ou de codimérisation de monooléfinés telles que l'éthylène, le propylène ou
10 les n-butènes. Parmi ces catalyseurs ont été notamment décrits : les produits d'interaction des halogénures de π -allyl nickel phosphine avec les acides de Lewis (brevet français 1.410.430), les produits d'interaction des halogénures de nickel phosphine avec les acides de Lewis (brevet des Etats-Unis 3.485.881) et les produits d'interaction
15 de certains carboxylates de nickel avec les halogénures d'hydrocarbylaluminium (brevet des Etats-Unis 3.321.546). Presque tous ces catalyseurs sont utilisés en présence d'un ligand tel qu'un composé organique du phosphore. Or il est souhaitable de pouvoir disposer de catalyseurs d'oligomérisation sans phosphore. D'autres catalyseurs
20 mettent en oeuvre des composés zérovalents du nickel qui sont d'un emploi peu pratique en raison de leur instabilité et de leur coût.

On a proposé aussi d'utiliser des catalyseurs dans lesquels le nickel se trouve déposé sur un support minéral à sites acides, par exemple silice, silice-alumine, phosphate d'aluminium. Il s'agit là de catalyseurs à phase solide, contrairement aux catalyseurs à phase liquide de l'invention. Leur activité est par ailleurs faible.

Enfin, une autre difficulté de la technique antérieure est la suivante : la mise en oeuvre industrielle en continu des compositions catalytiques connues sur des coupes oléfiniques telles qu'elles sont issues des procédés pétrochimiques comme le cracking catalytique ou le cracking à la vapeur, se heurte à des difficultés liées d'une part aux impuretés contenues dans ces coupes et d'autre part au fait que l'on constate une activité souvent plus faible qu'en système fermé dans lequel on introduit tous les constituants une fois pour toutes en début de réaction, et que cette activité va en décroissant au cours du temps.

Il a été trouvé de façon inattendue que l'association d'un composé du nickel bivalent, d'un halogénure d'hydrocarbyle aluminium et d'un composé à caractère acide de Bronsted conduisait à une composition catalytique qui, en particulier dans un procédé en continu, est plus active que les précédentes, conserve une plus grande stabilité dans le temps et est moins sensible aux impuretés qui se trouvent à l'état de traces dans les charges oléfiniques.

Comme composé du nickel on peut utiliser tous les composés du nickel bivalent, de préférence solubles à plus de 1 g. par litre en milieu hydrocarboné (exemple : dans le n-heptane à 20°C) et plus particulièrement dans les réactifs ou le milieu de réaction, de préférence les carboxylates de formule générale $(RCOO)_2Ni$ où R est un reste hydrocarbyl, par exemple alkyl, cycloalkyl, alkényl, aryl, aralkyl ou alkaryl contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, de préférence un reste hydrocarbyl de 5 à 20 atomes de carbone. Les deux radicaux R peuvent aussi constituer un reste alkylène de 6 à 18 atomes de

carbone. Des exemples de composés du nickel sont les sels de nickel bivalent suivants : octoate, éthyl-2 hexanoate, décanoate, stéarate, oléate, salicylate, acétylacétionate, hydroxydécanoate. De nombreux autres exemples peuvent être trouvés dans la littérature et les brevets, et l'invention n'est pas limitée aux seuls exemples donnés plus haut. Le radical R peut être substitué par 1 à 4 (ou davantage) atomes d'halogène, groupes hydroxy, cétone, nitro, cyano ou autres groupes qui ne gênent pas la réaction.

Les composés d'halogénures d'hydrocarbylealuminium répondent à la formule générale $Al R_x X_y$ où R représente un groupement hydrocarboné contenant par exemple jusqu'à 12 atomes de carbone tel que alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl, cycloalkyl ; X représente un halogène, F, Cl, Br, I et x a une valeur de 1 à 1,5 , y une valeur de 1,5 à 2, de préférence $x = 1$ et $y = 2$, avec $x + y = 3$. Comme exemples de tels composés on peut mentionner le sesquichlorure d'éthylaluminium, le dichloroéthylaluminium, le dichloroisobutylaluminium et le dibromoéthylaluminium.

L'acide de Bronsted est un composé de formule HX où X est un anion organique, par exemple carboxylique, sulfonique ou phénolique. On préfère les acides de pK_a à 20° C au maximum égal à 3, plus particulièrement ceux qui sont solubles dans le composé du nickel ou dans sa solution dans un hydrocarbure ou autre solvant convenable, à la concentration désirée, et qui ne renferment pas de phosphore. Une classe d'acides à laquelle il faut donner la préférence inclut les acides halogénocarboxyliques de formule R_1COOH dans laquelle R_1 est un radical alkyl halogéné, notamment ceux qui renferment au moins un atome d'halogène en α du groupe $COOH$ avec, au total, de 2 à 10 atomes de carbone. Une classe d'acides à laquelle il faut donner la préférence inclut les acides halogénocarboxyliques de formule R_1COOH dans laquelle R_1 est un reste halogénoalkyl renfermant de 1 à 3 atomes de carbone, de formule $C_mH_pX_q$ où X est un halogène (fluor, chlore, brome ou iode), $m = 1, 2$ ou 3 , p est égal à zéro ou à un nombre entier

et q est un nombre entier, avec la condition que $p + q = 2m + 1$. On utilise le plus avantageusement un acide halogénoacétique de formule R_2COOH dans laquelle R_2 est un reste halogénométhyle de formule CX_nH_{3-n} où X est le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, avec n entier de 1 à 3. On peut citer comme acides utilisables, les acides trifluoroacétique, difluoroacétique, monofluoroacétique, trichloroacétique, dichloroacétique, monochloroacétique, tribromoacétique, dibromoacétique, monobromoacétique, triiodoacétique, diiodoacétique, monoiodoacétique, pentafluoropropionique, fluoro-2-propionique, 10 dichloro-2,2-propionique, chloro-2-propionique, heptafluorobutyrique, fluoro-2-butyrique ou chloro-2-butyrique. Les exemples précédents ne sont pas limitatifs. D'autres acides utilisables sont, par exemple, les acides arylsulfoniques, alkylsulfoniques, l'acide picrique, l'acide nitroacétique, les acides dinitrobenzoïques, l'acide o- 15 nitrobenzoïque et l'acide cyanacétique.

L'invention a aussi pour objet un procédé d'oligomérisation de mono-oléfines en présence du système catalytique ci-dessus défini à une température de $-20^\circ C$ à $+60^\circ C$ dans des conditions de pression telle que les réactifs soient maintenus au moins en majorité en phase 20 liquide ou en phase condensée.

Les monooléfines susceptibles d'être dimérisées ou oligomérisées sont, par exemple, l'éthylène, le propylène, les n -butènes, les n -pentènes purs ou sous forme de mélanges tels qu'issus des procédés de synthèse comme le cracking catalytique. Elles peuvent être co- 25 oligomérisées entre elles ou avec l'isobutène, par exemple l'éthylène avec le propylène et les n -butènes, le propylène avec les n -butènes, les n -butènes avec l'isobutène.

La concentration, exprimée en nickel, de la composition catalytique dans la phase liquide de réaction d'oligomérisation est normalement 30 comprise entre 5 et 500 parties par million en poids. Le rapport

molaire de l'halogénure d'hydrocarbylealuminium au composé du nickel est normalement compris entre 1:1 et 50:1 et plus avantageusement compris entre 2:1 et 20:1. Le rapport molaire de l'acide de Bronsted au composé de l'aluminium est avantageusement compris entre 0,001:1 et 1:1, de préférence entre 0,01:1 et 0,5:1 ; la valeur préférée du rapport molaire de l'acide de Bronsted au composé du nickel est de 0,25:1 à 5:1.

Le procédé peut être mis en oeuvre dans un réacteur à un ou plusieurs étages de réaction en série, la charge oléfinique et/ou les constituants du système catalytique étant introduits en continu, soit dans le premier étage soit dans le premier et un quelconque des étages. On peut également n'introduire dans le second et/ou le "n" ième étage qu'un ou deux des constituants du mélange catalytique.

A la sortie du réacteur, le catalyseur peut être désactivé, par exemple à l'aide d'ammoniac et/ou d'une solution aqueuse de soude et/ou d'une solution aqueuse d'acide sulfurique. Les oléfines non converties et les alcanes sont ensuite séparés des oligomères par distillation.

Les produits du présent procédé trouvent leur application comme composant d'un carburant pour voiture automobile ou comme charge d'un procédé d'hydroformylation pour la synthèse d'aldéhydes et d'alcools.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et n'entendent en rien limiter l'invention.

25 Exemple comparatif n° 1

Cet exemple ne fait pas partie de l'invention et n'est destiné qu'à en montrer les avantages.

Le réacteur d'oligomérisation est constitué d'un récipient cylindrique en acier, couplé à un système de recirculation extérieur d'un débit de 2 m³/h destiné à assurer l'homogénéité du mélange réactionnel et à un échangeur de chaleur. Le volume réactionnel total est de 7,2 litres.

- 5 On introduit en continu dans le système de recirculation : 1 kg/h d'une coupe C₃ issue d'un cracking catalytique et contenant approximativement 70 % en poids de propylène et 30 % en poids de propane ; 0,33 g/h de dichloroéthylaluminium sous la forme d'une solution dans l'isooctane ; 0,1 g/h d'un carboxylate C₉-C₁₃ de nickel à 10 % en
- 10 poids de métal, sous la forme d'une solution dans l'isooctane. On maintient la pression du réacteur à 15 bars par soutirage en continu du produit de réaction, et la température à 42° C par contrôle du débit de l'échangeur.

- Après 3 jours de marche, la conversion du propylène en un mélange
- 15 constitué principalement de dimères et de trimères, se stabilise à 70 %. Compte-tenu du propylène récupéré, le rendement en dimères et trimères du propylène est de 97 %.

Exemple n° 2

- Dans le même appareillage que celui de l'exemple n° 1, et dans les
- 20 mêmes conditions opératoires, on a introduit, aux mêmes débits, la coupe C₃ et les constituants du catalyseur à ceci près que la solution de carboxylate de nickel contenait de l'acide trifluoroacétique à une concentration telle qu'il était introduit au débit de 0,02 g/h. Après 3 jours de marche la conversion du propylène en un mélange
- 25 d'oligomères sensiblement identique à celui de l'exemple précédent, se stabilisait à 91 %. Rendement : 97 % comme dans l'exemple 1.

Exemple comperatif n° 3

- Le réacteur d'oligomérisation est constitué de 2 étages de réaction montés en série et composés, chacun, d'un réacteur cylindrique en
- 30 acier couplé à un système de recirculation externe et à un échangeur

de chaleur. Le volume de chaque étage est de 7,2 litres.

On introduit en continu, dans le système de recirculation du 1er étage : 1 kg/h d'une coupe C_4 dont la composition est la suivante :

	butane et isobutane	23,5 %
5	isobutène	12,0 %
	butène-1	22,9 %
	butène-2 trans	23,2 %
	butène-2 cis	18,4 %

2,8 g/h de dichloroéthylaluminium en solution dans l'isohexane ;

- 10 0,78 g/h d'un carboxylate de nickel à 10 % en poids de métal, sous la forme d'une solution dans l'isohexane. On maintient la pression du réacteur à 5 bars par soutirage en continu du produit de réaction, et la température à 42° C par contrôle du débit d'eau de l'échangeur.

- 15 Une partie des n-butènes et de l'isobutène sont convertis en oligomères composés essentiellement de dimères, codimères, trimères et cotrimères ainsi que des polymères.

- 20 Après trois jours de marche, les conversions se sont stabilisées dans le 1er étage à 45 % pour les n-butènes et à 80 % pour l'isobutène ; dans le 2ème étage à 67 % pour les n-butènes et à 90 % pour l'isobutène. On retrouve 95 % des n-butènes sous forme de dimères, trimères, codimères et cotrimères.

Exemple n° 4

- 25 Dans le même appareillage que celui de l'exemple 3 et dans les mêmes conditions opératoires, on a introduit, aux mêmes débits, la coupe C_4 et les constituants du catalyseur à ceci près que la solution de carboxylate de nickel contenait de l'acide trifluoroacétique à une concentration telle qu'il était introduit au débit de 0,15 g/h.
- Après 3 jours de fonctionnement la conversion des butènes en un même mélange d'oligomères, se stabilisait comme suit : dans le 1er
- 30 étage 67 % pour les n-butènes et 88 % pour l'isobutène ; dans le

2ème étage 76 % pour les n-butènes et 98 % pour l'isobutène. On retrouve 95 % des n-butènes sous forme de dimères, trimères, codimères et cotrimères.

Exemple n° 5

- 5 Le réacteur d'oligomérisation est constitué d'un récipient cylindrique en acier, couplé à un système de recirculation extérieur d'un débit de 770 l/h et à un échangeur de chaleur. Le volume réactionnel total est de 35 litres. On introduit en continu dans le système de recirculation 5 kg/h d'une coupe C₃ contenant approximativement 70 %
- 10 en poids de propylène, et 30 % en poids de propane ; 1,65 g/h de dichloroéthylaluminium sous la forme d'une solution dans l'isooctane ; 0,30 g/h d'éthyl-2-hexanoate de nickel, sous la forme d'une solution dans l'isooctane, qui contient en outre de l'acide trichloroacétique à une concentration telle qu'il est introduit au débit de 0,14 g/h.
- 15 On maintient la pression du réacteur à 15 bars par soutirage en continu du produit de réaction, et la température à 42° C par contrôle du débit de l'échangeur.

- Ces conditions de marche correspondent à un temps de séjour moyen et à une concentration en composés de nickel et d'aluminium identiques.
- 20 à ceux de l'exemple n° 1.

Après 2 jours de marche, la conversion du propylène en un mélange constitué principalement de dimères et de trimères se stabilise à 90 %. Rendement : 97 %.

Exemples n° 6 à 12

- 25 Dans le même appareillage que celui de l'exemple n° 1 et dans les mêmes conditions opératoires, on a introduit, aux mêmes débits, la coupe C₃ et les constituants du catalyseur à ceci près que la solution de carboxylate de nickel contenait un acide de Bronsted tel qu'indiqué dans le tableau n° 1, à une concentration telle que le

rapport molaire de l'acide de Bronsted au composé de nickel était égal à 1, sauf indication contraire. La conversion du propylène est donnée dans le tableau n° 1. Le rendement, dans tous les cas, était d'environ 97 %.

5

TABLEAU 1

10

Exemple n°	Acide de Bronsted	Conversion du propylène (%)
6	$\text{CH}_2\text{F COOH}$	83
7	$\text{CH Cl}_2\text{COOH}$	86
8*	$\text{CH}_2\text{Cl COOH}$	82
9	$\text{CBr}_3 \text{COOH}$	85
10	$\text{CH}_2 \text{Br COOH}$	80
11	$\text{CH}_2 \text{I COOH}$	78
12	$\text{C}_3\text{F}_7.\text{COOH}$	89

15

* Dans l'exemple 8, le composé d'aluminium était le dichloroisobutylaluminium, le rapport molaire Al/Ni était de 10:1 et le rapport molaire acide de Bronsted/composé de nickel était égal à 2.

Exemple n° 13

20 On introduit 58 g/h d'un mélange liquide à 11,6 % en poids d'éthane et 88,4 % en poids d'éthylène dans un réacteur sous une pression de 15 bars. Le catalyseur est introduit à raison de 0,046 g/h de Al Et Cl_2 , 0,013 g/h d'alcane carboxylate $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ de nickel et de l'acide trifluoracétique en rapport molaire de 1:1 par rapport au
25 composé du nickel. La température est maintenue à 45° C.

98 % de l'éthylène est converti. On obtient un rendement de 98 % en poids d'un produit dont l'analyse est la suivante (en moles) :

0012685

- 10 -

	C ₄	:	46,4 %
	C ₆	:	29,1 % (mélange d'hexènes et de méthylpentènes)
	C ₈	:	12,0 %
	C ₁₀	:	5,9 %
5	C ₁₂ -C ₁₆	:	6,6 %.

REVENDEICATIONS

1. - Composition catalytique caractérisée en ce qu'elle est le produit résultant de la mise en contact, dans un ordre quelconque, d'au moins un composé de nickel bivalent, avec au moins un halogénure d'hydrocarbylaluminium de formule $Al R_x X_y$ où R est un groupe hydrocarbone monovalent, X est un atome d'halogène, x a une valeur de 1 à 1,5 et y une valeur de 1,5 à 2 avec $x + y = 3$, et au moins un acide organique de Bronsted dont le pK_a à 20° C est au plus égal à 3.
2. - Composition catalytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide de Bronsted est un acide halogénocarboxylique de formule $R_1 COOH$ dans laquelle R_1 est un reste halogénoalkyl renfermant de 1 à 3 atomes de carbone, de formule $C_m H_p X_q$ où X est un halogène, m = 1,2 ou 3, p est égal à zéro ou à un nombre entier et q est un nombre entier, avec la condition que $p + q = 2m + 1$.
3. - Composition catalytique selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'acide de Bronsted est un acide halogénoacétique de formule $R_2 COOH$ dans laquelle R_2 est un reste halogénométhyle de formule $CX_n H_{3-n}$, où X est un halogène et n est un nombre entier de 1 à 3.
4. - Composition catalytique selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'acide de Bronsted est l'acide trifluoroacétique, trichloracétique ou tribromoacétique.
5. - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que, dans la formule de l'halogénure d'hydrocarbylaluminium, x est égal à 1 et y à 2 et X est le chlore.
6. - Composition catalytique selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composé de nickel est un carboxylate

de nickel de formule $(RCOO)_2Ni$ où chaque R est un reste hydrocarbyl de 5 à 20 atomes de carbone ou les deux R forment ensemble un radical alkylène de 6 à 18 atomes de carbone.

7. - Composition catalytique selon une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le rapport molaire de l'halogénure d'hydrocarbylaluminium au composé de nickel est de 1:1 à 50:1 et le rapport molaire de l'acide de Bronsted à l'halogénure d'hydrocarbylaluminium est de 0,001:1 à 1:1.
8. - Composition catalytique selon une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le rapport molaire de l'halogénure d'hydrocarbylaluminium au composé de nickel est de 2:1 à 20:1, le rapport molaire de l'acide de Bronsted à l'halogénure d'hydrocarbylaluminium est de 0,01:1 à 0,5:1 et le rapport molaire de l'acide de Bronsted au composé de nickel est de 0,25:1 à 5:1.
9. - Composition selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle le composé de nickel présente une solubilité d'au moins 1g/litre dans le n-heptane à 20° C.
- 10.- Procédé de conversion d'au moins une monooléfine en dimères, trimères et/ou oligomères, dans lequel ladite monooléfine est mise en contact avec une composition catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	GB - A - 1 051 564 (NAUCHNO- ISSLEDOVA-TELSKY MONOMEROV DLJA SINTETICHESKOGO KAUCHUKA) * Revendications *	1, 5, 6, 10	B 01 J 31/14 C 07 C 2/30
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.)
			B 01 J 31/14 C 07 C 2/30
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X. particulièrement pertinent A. arrière-plan technologique O. divulgation non-écrite P. document intercalaire T. théorie ou principe à la base de l'invention E. demande faisant interférence D. document cité dans la demande L. document cité pour d'autres raisons
<input checked="" type="checkbox"/> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&. membre de la même famille. document correspondant
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		28-02-1980	VAN GEYT